

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08113800 A**

(43) Date of publication of application: **07.05.96**

(51) Int. Cl

C14C 9/00

(21) Application number: **06252103**

(22) Date of filing: **18.10.94**

(71) Applicant: **DU PONT KK TEFUKO:KK
KITANO KAGAKU:KK**

(72) Inventor: **KITANO EIICHI**

**(54) METHOD FOR TREATING NATURAL LEATHER
WITH FLUORORESIN AND PRODUCTION OF
WATER-REPELLENT AND OIL-REPELLENT
LEATHER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing leather having effective water- repellent and oil-repellent properties and stain-preventing function, not causing color fading even under conditions of wetting by water and washing and not impairing touch feeling and not causing hardening.

CONSTITUTION: Chromium-tanned leather having high chromium absorption content is dyed with a dye having a vinyl sulfone functional group or either one or both of different kinds of bifunctional type reactive dyes comprising monofluorotriazine and vinyl sulfone and then dyed with a phosphated dye. The dyed leather is subjected to fat-adding treatment with a fat adding agent obtained by solubilizing a mixture of a hydrophobic long-chain alcohol derivative ester with a high polymer into a high-boiling point polar solvent, together with a

water soluble copolymer of acrylic acid and acrylamide used. The treated leather is subjected to sizing treatment with a fluororesin emulsion of a fluoroalkyl acrylat copolymer and dried and a fluororesin emulsion is blown onto the surface of the leather and the leather is subjected to heat curing treatment at a prescribed leather surface temperature.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-113800

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

P I

技術表示箇所

C 1 4 C 9/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-252103

(22) 出願日 平成6年(1994)10月18日

(71) 出願人 393025921

デュポン株式会社

東京都目黒区下目黒1丁目8番1号

(71) 出願人 594171344

株式会社デフコ

大阪府大阪市中央区安土町1-5-8 本

町高橋ビル7階

(71) 出願人 592028075

有限会社北野化学

埼玉県越谷市砂原156番地

(72) 発明者 北野 栄一

埼玉県越谷市砂原156番地

(74) 代理人 弁理士 谷 謙一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 天然皮革のフッ素樹脂加工方法および撥水撥油性皮革の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 水濡れ、洗濯の条件下でも、色落ちせず、風合いを損ねて硬くならず、有効な撥水撥油性、汚れ防止機能を有する皮革を製造する方法の提供を目的とする。

【構成】 高クロム吸着のクロムなめし処理皮革に、ビニルスルホン官能基を有する染料またはモノフルオロトリアジンとビニルスルホンの異種二官能型反応性染料のいずれか一方または双方で染色した後、磷酸化染料で染色を行う。染色皮革に、疎水性の長鎖アルコール誘導体エステルと高分子重合体の混合物を高沸点極性溶剤に可溶化した加脂剤に、水溶性のアクリル酸とアクリルアミドの共重合体を共用した加脂処理を行う。フルオロアルキルアクリレート共重合体のフッ素樹脂エマルジョンを用いて加脂皮革内にサイジング処理を施し、乾燥後、フッ素樹脂エマルジョンを皮革表面に吹き付けた後、所定の皮革表面温度で熱キュアリング処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フルオロアルキルアクリレート共重合体のフッ素樹脂エマルジョンを用いて、高クロム吸着のクロムなめし処理され加脂された皮革の内部にサイジング処理を施し、乾燥後、前記フルオロアルキルアクリレート共重合体のフッ素樹脂エマルジョンを該皮革表面に吹き付けた後、皮革の表面温度が120～130℃となるように熱キュアリング処理することを特徴とする天然皮革のフッ素樹脂加工方法。

【請求項2】 請求項1記載の天然皮革のフッ素樹脂加工方法において、前記熱キュアリング処理は遠赤外線を用いて行うことを特徴とする天然皮革のフッ素樹脂加工方法。

【請求項3】 高クロム吸着のクロムなめし処理された皮革に対してビニルスルホン官能基を有する染料またはモノフルオロトリアジンとビニルスルホンの異種二官能型反応性染料のいずれか一方または双方でボトム染色した後、さらに燐酸化染料でトップ染色を行い、該染色された皮革に対し、疎水性の長鎖アルコール誘導体エステルと高分子重合体の混合物を高沸点極性溶剤に可溶化した加脂剤に、水溶性のアクリル酸とアクリルアミドの共重合体を共用した加脂工程を施し、該加脂された皮革の表面および表層に対し、フルオロアルキルアクリレート共重合体で処理し、乾燥後、熱キュアリング処理を行うフッ素樹脂加工を施すことを特徴とする撥水撥油性皮革の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の撥水撥油性皮革の製造方法において、前記混合物は、長鎖ジアルキルスルフォコハク酸塩と無水マレイン酸塩-オレフィン共重合体からなる高分子重合体の混合物であり、かつ、前記高沸点極性溶剤は、ジエチレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴とする撥水撥油性皮革の製造方法。

【請求項5】 請求項3または4に記載の撥水撥油性皮革の製造方法において、前記フッ素樹脂加工は、フルオロアルキルアクリレート共重合体のフッ素樹脂エマルジョンを用いて、加脂された皮革の内部にサイジング処理を施し、乾燥後、前記フルオロアルキルアクリレート共重合体のフッ素樹脂エマルジョンを該皮革表面に吹き付けた後、皮革の表面温度が120～130℃となるように熱キュアリング処理することを特徴とする撥水撥油性皮革の製造方法。

【請求項6】 請求項5記載の撥水撥油性皮革の製造方法において、前記熱キュアリング処理は遠赤外線を用いて行うことを特徴とする撥水撥油性皮革の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、天然皮革のなめし革の表層および表面のフッ素樹脂加工方法に関する。また、本発明は、撥水撥油性皮革の製造方法さらに詳しくは、濡れても、洗っても天然皮革の風合いを保ち続け、色落

ちのない撥水撥油性の皮革を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 牛革、馬革、豚革、鹿革、羊革、山羊革、カンパル革、虫類革等の天然皮革は、靴、鞆、袋物、ベルト、衣料、あるいはドレス用やスポーツ用手袋等幅広い分野で使用されている。

【0003】 原料革をこれらの用途に使用できる革とする場合には、通常、準備作業、なめし、染色、加脂および仕上げの工程を経る。準備、クロムなめし工程を終わったクロム革は厚さを揃えた後、染色工程に入る。

【0004】 従来の染色工程は直接染料、酸性染料、塩基性染料、合金染料または、水溶性燐化染料等を用いて染色が行われる。

【0005】 加脂工程は、鱈油、鯨油、牛脚油等の天然油や合成油を燐酸化あるいは亜硫酸化したり、各種の界面活性剤を添加して乳化し、これをドラム処理によって革内部に浸透させ、柔軟な風合いを保たせていた。

【0006】 しかしながら、これら従来の染色、加脂方法は革中に親水基を含むため、濡れると色落ちし、風合いが損なわれ、その上、撥水撥油性加工を施しても十分な効果が期待できない状態である。最近、加脂剤に関しては、ラノリンや燐酸化油その他高分子重合体など疎水性を与える加脂剤や方法が開発されたが、満足すべきソフトな風合いを維持するに至っていない。

【0007】 ところで、本発明者は、先に特開平5-179300号公報において、長鎖ジアルキルスルフォコハク酸塩を主剤とし、これに長鎖モノアルキル燐酸エステルおよび無水マレイン酸-オレフィン共重合体からなる疎水性高分子重合体を高沸点極性溶媒であるジエチレングリコールモノブチルエーテルで乳化した加脂剤を用いた加脂仕上げ工程を含む爬虫類皮革の製造方法を提案している。同公報は、加脂仕上げ工程前に、最初ビニルスルホン系反応性染料で染色したのち、燐酸化染料で処理する二段染色工程を行うことを提案している。

【0008】 このような処理を行うことにより、爬虫類皮革は柔軟性、耐洗濯性、防滑性に富むように加工され得るが、撥水撥油性については十分な検討がなされていなかった。

【0009】 また、スポーツ用途において使用される場合には、特に撥水撥油性が要求されるため、普通染色後、加脂仕上げを行ったなめし革にフッ素樹脂加工を行っている。従来のフッ素樹脂加工は、油剤を含浸または塗装するため、天然皮革の風合いを損ね、さらに通気が悪いという欠点があった。また、皮革のフッ素樹脂加工は、機械のフッ素樹脂加工と異なり、アイロン等で熱処理を行うと風合いを著しく損ねてしまうという欠点がある。

【0010】 近年、かかる欠点を改善するフッ素樹脂加工方法として、酸性染料を用いた普通染色後、熱処理を必要としない水系で反応可能でありかつ低分子化された

フッ素樹脂化合物を添加し、浴温を約50℃に保ち、30分から1時間放置し、水洗、乾燥する方法が開発された。

【0011】このように、染色工程および加脂工程は、その後に続く仕上げ工程でのフッ素樹脂の適用と大いに関連性が有り、従来の染色、加脂革に撥水撥油性の付与および汚れ防止のため、フッ素樹脂加工を施しても真に効果のある撥水撥油性および汚れ防止性の機能を皮革に付与することはできないのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の染色方法を改良し、加脂方法に従来になく新しい方法を導入し、水に濡れても、洗っても、色落ちせず、風合いを損ねて硬くなることのない高機能性を兼ね、さらに効果のある撥水撥油性、汚れ防止の機能を有する天然皮革を製造する方法、および天然皮革の風合いを損なわない革の内層および表面のフッ素樹脂加工方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1記載の発明は、天然皮革のフッ素樹脂加工方法であって、フルオロアルキルアクリレート共重合体のフッ素樹脂エマルジョンを用いて、高クロム吸着のクロムなめし処理された皮革の内部にサイジング処理を施し、乾燥後、前記フルオロアルキルアクリレート共重合体のフッ素樹脂エマルジョンを該皮革表面に吹き付けた後、皮革の表面温度が120～130℃となるように熱キュアリング処理することとを特徴とする。

【0014】ここで、請求項2記載の発明は、請求項1記載の天然皮革のフッ素樹脂加工方法において、前記熱

【0015】また、請求項3記載の発明は、撥水撥油性皮革の製造方法であって、高クロム吸着のクロムなめし処理された皮革に対してビニルスルホン官能基を有する染料またはモノフルオロトリアジンとビニルスルホンの異種二官能型反応性染料のいずれか一方または双方でボトム染色した後、さらに燐酸化染料でトップ染色を行い、該染色された皮革に対し、疎水性の長鎖アルコール誘導体エステルと高分子重合体の混合物を高沸点極性溶剤に可溶化した加脂剤に、水溶性のアクリル酸とアクリルアミドの共重合体を共用した加脂工程を施し、該加脂された皮革の表面および表面に対し、フルオロアルキルアクリレート共重合体で処理し、乾燥後、熱キュアリング処理を行うフッ素樹脂加工を施すことを特徴とする。

【0016】ここで、請求項4記載の発明は、請求項3記載の撥水撥油性皮革の製造方法において、前記混合物は、長鎖ジアルキルスルフォコハク酸塩と無水マレイン酸塩-オレフィン共重合体からなる高分子重合体の混合物であり、かつ、前記高沸点極性溶剤は、ジエチレン

リコールモノブチルエーテルであってもよい。

【0017】請求項5記載の発明は、請求項3または4に記載の撥水撥油性皮革の製造方法において、前記フッ素樹脂加工は、フルオロアルキルアクリレート共重合体のフッ素樹脂エマルジョンを用いて、加脂された皮革の内部にサイジング処理を施し、乾燥後、前記フルオロアルキルアクリレート共重合体のフッ素樹脂エマルジョンを該皮革表面に吹き付けた後、皮革の表面温度が120～130℃となるように熱キュアリング処理してもよい。

10

【0018】請求項6記載の発明は、請求項5記載の撥水撥油性皮革の製造方法において、前記熱キュアリング処理は遠赤外線を用いて行ってもよい。

【0019】本発明の撥水撥油性皮革の製造方法においては、水漬け、石灰漬け、脱灰、酵素処理、漂白および浸酸処理からなる通常の準備工程を経た後、なめし処理をされるが、なめし処理前の工程は通常のいかなる方法によっても行うことができる。

【0020】本発明で用いられるなめし処理は高クロム吸着なめし処理である。高クロム吸着なめしを行う理由は革の水中熱収縮温度を上昇させ、反応性染料による染色時の耐熱性と耐アルカリ性が向上し、革の風合いを損ねることなく、染料の結合を進めることにある。同時に燐酸化染料の燐酸基とクロムの結合をも促進する。ここでの高クロム吸着のクロムなめしとは、なめし後の革中のCr、O₂含有量が3%以上となる処理をいう。

【0021】本発明の染色工程では、先ず最初にビニルスルホン官能型またはモノフルオロトリアジンとビニルスルホンの異種二官能型反応性染料で革に適用できる染色条件でボトム染色を行う。これらの反応性染料は革質の官能基と共有結合により強度の結合し、高い堅牢度の浸透染色を示す。ボトム染色後さらに燐酸化染料でトップ染色を行う。燐酸化染料は染料の水酸基を燐酸エステルに変性したもので、クロムなめし革のクロムと配位結合により強く結合して堅牢染色が達せられる。異種の結合方式により、革の風合いを損ねることなく、反応性染料でも、燐酸化染料でも、単独では得られない高い堅牢性の高濃度染色が得られる。特に、皮革に対する反応性染料の使用方法を、織物や繊維と同じ条件とする

40

と、革質を損じ、革は硬化し、物理的強度が著しく落ちる。皮革の染色の場合には染色条件を調整しなければならない。また、燐酸化染料単独の染色も浸透染色と高濃度染色では、クロムに燐酸基が配位する以外の結合を生じ、堅牢度の低下は避けられない。双方の染料の適用には皮革の物性から、織物や繊維と異なる条件の染色方法の設定が重要である。

【0022】本発明の加脂工程は、染色後、長鎖アルコール誘導体エステルと高分子重合体を高沸点極性溶剤に可溶化した加脂剤および水溶性のアクリル酸とアクリル

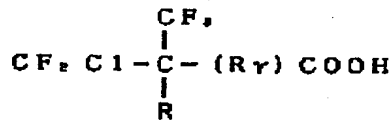
50

酸とアクリルアミドの共重合体を用いることにより、染色、加脂した皮革の洗濯性を高めることができる。本発明で用いられる加脂剤としては、例えば、長鎖ジアルキルスルフォコハク酸塩および無水マレイン酸-オレフィン共重合体からなる高分子重合体をジエチレングリコールモノブチルエーテルで可溶化した加脂剤を挙げることができる。このような加脂剤を革組織内部に浸透させ、同時に水溶性のアクリル酸とアクリルアミドの共重合体を用いてドラム処理した後、クローミングで当該重合体のカルボキシル基を封鎖し、沈着せしめ、乾燥される。この加脂工程により、従来と異なり、加脂剤の均一な浸透による柔軟性を実現することができ、さらに革中に親水基がほとんど残っていないため、水濡れ後でも、洗濯後でも風合いを維持し、色落ちもない皮革を実現できる。

【0023】加脂工程後に行われるフッ素樹脂加工は、アクリル系樹脂を含むフッ素樹脂エマルジョンを熱処理することにより行われるが、本発明で使用されるフッ素樹脂としては、例えば一般式

【0024】

【化1】



R_Y: フルオロアルキレン基

R: アルキル基

【0025】等で表されるものを挙げることができる。このフッ素樹脂は、3~20個、好ましくは6~12個の炭素原子からなるフルオロアルキル基を有する化合物であり、具体的には、フルオロアルキル基を有するビニルモノマの単独重合体またはフッ素を含まないビニルモノマとの共重合体、フルオロアルキル基を有する一価もしくは多価アルコールとフルオロアルキル基を有するもしくは有しない一価もしくは多価カルボン酸とのポリエステルまたは一価もしくは多価アルコールとフルオロアルキル基を有する一価もしくは多価カルボン酸とのポリ*

染料液

ビニルスルフォン官能型反応性染料	5.0%
Na ₂ SO ₄	5.0%
Na ₂ CO ₃	3.5%
Na ₂ Al ₂ O ₃	1.5%

ドラムに調製した染料液および皮革を入れ、30分間ドラミングした後、蟻酸2%を添加して中和し、水洗した。

染料液

磷酸化染料

1.5%

ドラム内に、調製した染料および皮革を入れ、30分間ドラミングした後、蟻酸2%を添加して中和し、水洗し

* エステル、フルオロアルキル基を有する一価もしくは多価アルコールと一価もしくは多価イソシアネート、フルオロアルキル基を有するエポキシ化合物等を挙げることができる。

【0026】このフッ素樹脂エマルジョンを用いてドラム中で天然皮革の表層部にサイジング処理し、乾燥後、該フッ素樹脂エマルジョンを革表面に吹き付け、革の表面温度が120~130℃となるように熱処理することにより、革表面にフッ素樹脂を融着させることができる。アイロン、棒状の遠赤外線ランプ、ホットエアー等では熱処理を均一に行い難く、できるだけ革表面の風合いを損なうことなくキュアリング効果を出すため、遠赤外線をパネル型のセラミックフィルタを通して照射する。これにより、均一な温度分布の加熱のもとでフッ素樹脂を融着させることができ、好ましい。革の表面温度が115℃より低いとフッ素樹脂と革組織との結合が十分ではなく、135℃より高いと天然皮革の風合いが損なわれる。このため、好ましくは120~130℃である。

20 【0027】

【実施例】以下に本発明の実施例を詳細に説明する。

【0028】原革としての牛革に対し、水漬け、石灰漬け、脱灰、酵素処理、漂白および浸脱からなる通常の準備工程を行った。

【0029】実施例1

上記の一連の準備工程を経た皮革を用い、高クロム吸着のなめし処理を行った。すなわち、通常のクロムなめし革をシェービングして厚度を整えた後、液中熱収縮温度を高めるため、革のCr₂O₃含有量が3.5%以上になるように、40~45℃の少浴(40%:皮革の重量に対するクロム液の割合)中に革を入れ、塩基度50%のクロム液(Cr₂O₃として25%含有)を革のウエット重量に対して4%使用して再なめしを行った。

【0030】次に、ビニルスルフォン官能型反応性染料(Brill Blue B)を用いてボトム染色を行った。

【0031】

※【0032】さらに磷酸化染料(Blue #1)でトップ染色を行った。

※【0033】

た。

【0034】上記染色後、長鎖ジアルキルスルフォコハ

ク酸塩および無水マレイン酸-オレフィン共重合体からなる高分子重合体をジエチレングリコールモノブチルエーテルで乳化した加脂剤と、水溶性のアクリル酸とアクリル

*リルアミドの共重合体を用いて加脂仕上げを行った。
【0035】

加脂乳化剤

長鎖ジアルキルスルフォコハク酸塩 (炭素数12~18)	6重量部
無水マイレン酸-オレフィン共重合体 (オレフィン:炭素数 2~5)	6重量部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10重量部
アクリル酸-アクリルアミド共重合体	8重量部
水	2重量部

染色革に対し調製した加脂乳化剤を30%添加し、約1時間ドラミングした後、乾燥した。最後に、フッ素樹脂エマルジョン(デュボン社製テフロンレザプロテクタ)を用いてドラム中で皮革の表層部にサイジング処理し、乾燥後、フッ素樹脂エマルジョンを皮革表面に吹き付け、皮革の表面温度が120~130℃となるように遠赤外線パネル型セラミックフィルタを通して約30秒間照射し、フッ素樹脂を皮革の表層部および表面に融※

※着させた。

【0036】実施例2

実施例1と同様に準備工程を経た皮革を用い、高クロム吸着のクロムなめし処理を行った。

【0037】次に、モノフルオロトリアジンとビニルスルフォンの異種二官能型反応性染料(Ciba Cron Blue C-R)を用いてボトム染色を行った。

【0038】

染料液

モノフルオロトリアジンとビニルスルフォンの 異種二官能型反応性染料	5.0%
Na ₂ SO ₄	5.0%
Na ₂ CO ₃	3.5%
Na ₂ Al ₂ O ₃	1.5%

ドラム内に、調製した染料液および皮革を入れ、90分間ドラミングした後、蟻酸1%を添加して中和し、水洗した。

★【0039】さらに燐酸化染料(Blue #1)でトップ染色を行った。

★ 【0040】

染料液

燐酸化染料

ドラム内に、調製した染料液および皮革を入れ、30分間ドラミングした後、蟻酸1%を添加して中和し、水洗した。

【0041】染色後、実施例1と同様に加脂仕上げ、フッ素樹脂加工を行った。

【0042】実施例3

準備工程を経た皮革を用い、実施例1と同様に高クロム吸着のクロムなめし処理、染色、加脂仕上げを行った。フッ素樹脂加工も、実施例1と同様のフッ素樹脂エマルジョン(デュボン社製テフロンレザプロテクタ)を用い、フッ素樹脂エマルジョンを用いてドラム中で皮革の表層部にサイジング処理し、乾燥後、該エマルジョンを皮革表面に吹き付け、皮革の表面温度が120~130℃となるように、棒状の遠赤外線ランプからの遠赤外線をセラミックフィルタを通して約30秒間照射し、フッ素樹脂を皮革の表層部および表面に融※

1.5%

%を用いて普通染色を行った。ドラム内に、調製した染料液および皮革を入れ、1時間ドラミングした後、蟻酸1%を添加して中和し、水洗した。

【0044】次に、上記皮革に、炭素数12~14のアルキル基で置換したベタイン誘導体で燐酸化魚油を乳化した乳化物を10%添加し、約1時間ドラミングした後、乾燥した。

【0045】その後、実施例1と同様のフッ素樹脂加工を行った。

【0046】比較例1

準備工程を経た皮革を用い、実施例1と同様に高クロム吸着のクロムなめし処理、染色、加脂仕上げを行った。フッ素樹脂加工も、実施例1と同様のフッ素樹脂エマルジョン(デュボン社製テフロンレザプロテクタ)を用い、フッ素樹脂エマルジョンを用いてドラム中で天然皮革の表層部にサイジング処理し、乾燥後、皮革表面に吹き付け、皮革の表面温度が約110℃となるように、遠赤外線をパネル型セラミックフィルタを通して約30秒間照射し、フッ素樹脂を皮革の表層部および表面に融※

【0043】実施例4

実施例1と同様に準備工程を経た皮革を用い、高クロムなめし処理を行った。なめし処理後、スルホン酸のソーダ塩基をもつ酸性染料(アシドーブルーブラック) 5

【0047】比較例2

準備工程を経た皮革を用い、実施例1と同様に高クロム吸着のクロムなめし処理、染色、加脂仕上げを行った。フッ素樹脂加工も、実施例1と同様のフッ素樹脂エマルジョン（デュボン社製テフロンレザープロテクタ）を用い、フッ素樹脂エマルジョンを用いてドラム中で天然皮革の表層部にサイジング処理し、乾燥後、皮革表面に吹き付け、皮革の表面温度が約135℃となるようにセットし、遠赤外線パネル型セラミックフィルタを通して約30秒間照射し、フッ素樹脂を皮革の表層部および表面に融着させた。

【0048】比較例3

準備工程を経た皮革を用い、実施例4と同様に、クロム*

*なめし処理、普通染色、加脂仕上げを行った。フッ素樹脂加工は、実施例1と同様のフッ素樹脂エマルジョン（デュボン社製テフロンレザープロテクタ）を革表面に吹き付け、アイロンを用いて熱処理することによりフッ素樹脂を皮革の表面に融着させた。

【0049】実施例1～4および比較例1～3より製造した皮革を用いて風合い、柔軟度、撥水性、撥油性、洗濯性、染色堅牢度、引張強度および引裂強度について下記の測定方法により測定した。測定結果は、表1に示す。

【0050】

【表1】

実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
皮革に由来する工程	-	-	染色加脂	-	-	染色
遠赤外線加熱温度(℃)	120-130	120-130	120-130	約110	約135	170/加脂
風合い	○	○	○	○	△	○
柔軟度(時間)	5	5	5	2	3	1
撥水性(時間)	5	5	1	1	2	1
撥油性(時間)	5	5	1	5	5	1
染色堅牢度	5	5	1	5	5	1
引張強度	2.5	2.7	2.4	2.4	1.7	1.2
引裂強度	5	5	2	4	2	3
厚さ(mm)	2.3	2.7	2.7	2.0	2.5	2.2
厚さ(mm)	5	5	5	4	1	1
厚さ(mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

風合い 手触りにより評価した。評価結果は、○：極めて良好、○：良好、△：普通、×：悪い、で表した。フッ素樹脂加工後と4回洗濯後にそれぞれ測定した。

【0051】撥水性： AATCC 22-1989に基づき、専用撥水テスト用の試薬（主成分 水）で水滴を皮革に滴下し、水滴の丸味および浸透等を考慮し、最

高100、最低0で判定する。

【0052】撥油性： AATCC 22-1989に基づき、専用撥油テスト用の試薬（主成分 油）で油滴

を皮革に滴下し、油滴の丸味および浸透等を考慮し、最高8級、最低0で判定する。

【0053】洗濯性： 5回洗濯した後、JIS L 1005に準じて測定した。

【0054】染色堅牢度： JIS 6086に準じて測定した。

【0055】引張強度： JIS K 6550に準じて測定した。

【0056】引裂強度： JIS K 6550に準じて測定した。

【0057】

【発明の効果】今日では天然皮革は本来の“革らしい”革が求められており、塗料などでコーティングしないアニリン革の要求が増えてきている。

【0058】一方、靴、鞆、袋物、ベルト、衣料、各種用途の手袋等幅広い分野に用いられている従来のアニリン革、スエード革、ヌバック革は、塗料でコーティングした革に皮革して濡れ易く、汚れ易いという大きい欠点があった。

【0059】これに対し、本発明は上記欠点を改良し、革の風合いを損なうことなく、革に効果ある撥水撥油性、汚れ防止の機能性と、従来の革が具備していない濡れても、洗っても色落ちやブリードがなく、風合いが硬くならない高性能のウォッシュブルの機能を併せ持った革の製造方法を考案し、広い範囲の用途に利用でき、今日多くの消費者が求めている機能性を持った革素材を提供することが可能である。